



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

**O 235 690**  
A2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 87102366.9

⑮ Int. Cl.: **C 08 F 287/00, C 08 F 283/12**

⑭ Anmeldetag: 19.02.87

⑯ Priorität: 04.03.86 DE 3606982

⑰ Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.87  
Patentblatt 87/37

⑳ Erfinder: Eichenauer, Herbert Dr., Goethestrasse 71,  
D-4047 Dormagen (DE)  
Erfinder: Lindner, Christian, Dr., Riehlerstrasse 200,  
D-5000 Köln 60 (DE)  
Erfinder: Ott, Karl-Heinz, Dr., Paul-Klee-Strasse 54,  
D-5090 Leverkusen (DE)

㉑ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB IT

㉒ Ppropfpolymerisate auf Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur.

㉓ Ppropfpolymerisate von Vinylmonomeren oder Vinylmonomerengemischen auf Blockcopolymerisate aus Blöcken von wiederkehrenden Polysiloxan-Struktureinheiten und wiederkehrenden Dien-Struktureinheiten als Ppropfgrundlage, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung als thermoplastisch-elastische Formmassen.

**EP 0 235 690 A2**

5 BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung PB/li-c

10 Pfropfpolymerisate auf Kautschukpolymeren mit block-  
artiger Struktur

---

15 Die Erfindung betrifft neue Pfropfpolymerisate von Vinyl-  
monomeren oder Vinylmonomerengemischen auf Blockcopolypoly-  
merisate aus Blöcken von wiederkehrenden Siloxan-  
Struktureinheiten und Blöcken von wiederkehrenden Dien-  
Struktureinheiten als Pfropfgrundlagen.

20 Bekannt sind nur Pfropfpolymerisate von Vinylmonomeren  
oder Vinylmonomerengemischen auf solche Blockcopolypoly-  
merisate die wenigstens einen Polymerblock mit einem  
thermoplastischen Erweichungsverhalten aufweisen, (d.h.  
25 eine Glasübergangstemperatur über +20°C), z.B. mit Styrol  
gepfropfte Polystyrol-Polybutadien-Blockcopolymere gemäß  
DE-OS 1 941 018.

30 Pfropfpolymerisate von Vinylmonomeren oder Vinylmonomerengemischen auf Blockcopolymere, in denen alle Polymerblöcke

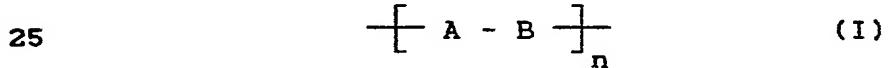
35

5 für sich einen Kautschuk darstellen, sind dagegen bisher nicht bekannt.

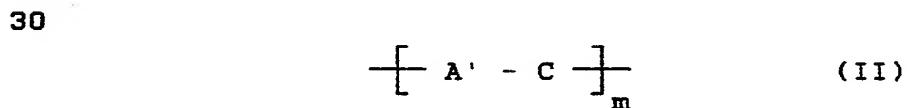
10 Es wurde gefunden, daß Ppropfprodukte, die durch Polymerisation von Vinylmonomeren oder Vinylmonomerengemischen in Gegenwart blockartig aufgebauter Polymerer aus Poly-  
siloxan-Blöcken und von Blöcken aus Homo- oder Copolymeren konjugierter Diene entstehen, besonders günstige Eigen-  
schaften z. B. hohe Flexibilität bei tiefer Temperatur besitzen.

15 Gegenstand der Erfindung sind Ppropfpolymerisate von

- a) 50 bis 100 Gew.-Teilen von Vinylmonomeren oder Vinylmonomerengemischen auf
- 20 b) 10 bis 200 Gew.-Teile eines Kautschuks mit blockartiger Struktur aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (I)



und gegebenenfalls wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (II)



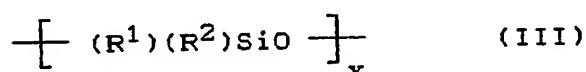
35 wobei n und m solche Zahlen bedeuten, daß das mittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) des Kautschuks 10 000 bis 1 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 50 000 und 100 000 bis 500 000 beträgt.,

und worin bedeuten,

5

A und A' gleiche oder verschiedene bifunktionelle Poly-  
siloxansegmente der Formel (III)

10



15

mit  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  Aryl und/oder Alkyl, und  $x$  eine Zahl, so  
daß (III) Molekulargewichte ( $M_w$ ) von  $>500$ , vorzugsweise  
 $>750$  besitzt,

B bifunktionelle Homo- und/oder Copolymersegmente aus  
konjugierten Dienen, mit Molekulargewichten ( $M_w$ )  $> 800$ ,  
vorzugsweise  $> 1000$ ,

20

C bifunktionelle aliphatische Polyester- und/oder  
aliphatische Polyethersegmente mit Molekulargewichten  
( $M_w$ )  $> 800$ , vorzugsweise  $> 1000$ ,

25

wobei die Glasübergangstemperaturen von A, A', B und C  
unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ , bevorzugt unterhalb von  $-20^\circ\text{C}$  liegen.

30

Die Segmente B der als Ppropfgrundlage eingesetzten  
Kautschuke sind bevorzugt Butadienhomopolymerivate oder  
Butadiencopolymerivate z.B. mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen  
auf B, copolymerisierten Monomeren wie Acrylnitril, Meth-  
acrylnitril, Styrol, Halogenstyrol, p-Methylstyrol, Meth-

35

Le A 24 358

5 acrylsäureester mit 1-12 C-Atomen in der Alkoholkomponente  
und Acrylsäureester mit 1-12 C-Atomen in der Alkoholkompo-  
nente; bevorzugte Comonomere des Butadiens sind Acryl-  
nitril, Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Ethyl-  
acrylat oder Ethylhexylacrylat.

10 Die Blöcke A der Kautschuke sind Polydialkyl-, Polydiaryl-  
oder Polyarylalkylsiloxane, insbesondere Polydimethyl-  
siloxan- oder Polymethylphenylsiloxan-Reste. Sie besitzen  
Blockmolekulargewichte von 500 bis 20.000, insbesondere  
1.000 bis 10.000; sie sind weitgehend linear.

15 Die Herstellung der als Ppropfgrundlage eingesetzten  
Kautschuke ist bekannt. So lassen sich die Strukturein-  
heiten (I) beispielsweise durch Umsetzung  $\alpha,\omega$ -bisacy-  
lierter Polysiloxane (Herstellung z.B. gemäß Britischen  
20 Patent 899 939) mit Hydroxy-terminierten Dienpolymeren  
(Herstellung z.B. gemäß Patentschrift DE 2 614 409)  
synthetisieren, die Struktureinheiten (II) können z.B.  
durch Umsetzung  $\alpha,\omega$ -bisacylierter Polysiloxane mit  
Hydroxy-terminierten Polyestertern oder Polyethern erhalten  
25 werden.

30 Die Segmente C sind bevorzugt Polyalkylenoxid-Segmente mit  
C<sub>1-6</sub>-Alkyleneinheiten oder bifunktionelle Polyesterreste  
d.h. Polykondensate aus aliphatischen C<sub>2-12</sub>-Dicarbonsäuren  
und aliphatischen C<sub>2-18</sub>-Alkylendiolen.

35 Die Polyestersegmente C leiten sich von aliphatischen  
gesättigten oder ungesättigten Dicarbonsäuren ab, z. B.  
von Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure,  
Sebacinsäure, Kohlensäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Buta-

diendicarbonsäure. Als Diolkomponenten der Polyester  
5 eignen sich besonders Ethandiol, Butandiol, Hexandiol,  
Neopentylglykol, Alkylenetherdirole mit Molekulargewichten  
bis zu etwa 150 sowie ungesättigte aliphatische Diole wie  
Butendiole und höhere ungesättigte Dicarbonsäuren mit mehr  
als 10 C-Atomen im Molekül. Als Segmente C eignen sich  
10 auch Polyalkylenetherdiolreste, z.B. Polyformaldehydreste,  
Polytetrahydrofuranreste, (d.h. Polybutylenoxidreste),  
Polyethylenoxidreste sowie deren Copolymeren.

Dabei können als Segmente C nicht nur Polyesterblöcke oder  
15 nur Polyetherblöcke vorliegen. Es kann auch ein Teil der  
Segmente C Polyester und der andere Teil Polyether sein,  
schließlich können auch Segmente C vorliegen, die neben-  
einander als Segmente C Ether- und Esterfunktionen ent-  
halten. Wurden zur Herstellung der Blockcopolymeren neben  
20 linearen auch verzweigte Polyester- oder Polyetherkompo-  
nenten eingesetzt, so werden Blockcopolymere enthalten,  
die verzweigte aber unvernetzte Strukturen aufweisen.

Ebenfalls geeignet als Segmente C sind Polyether- oder  
25 Polyesterblöcke, die selbst eine Sequenz- oder auch Block-  
struktur aufweisen, z. B. Polyethylenoxid-Polypropylen-  
oxid-Blockcopolymer- sowie Polyester-Polyether-Blockco-  
polymer-Bausteine.

30 In den erfindungsgemäßen Ppropfpolymerisaten können bei  
den als Ppropfgrundlagen eingesetzten Blockcopolymeren  
nicht nur Kombinationen aus Dienpolymeratblöcken mit  
Polysiloxanblöcken vorliegen, sondern auch solche, die  
zusätzlich mit aliphatischen Polyester- und/oder Poly-  
35 ethersegmenten kombiniert sind. Besonders geeignete

Pfropfgrundlagen zur Herstellung der erfindungsgemäß

5 Pfropfpolymerisate sind solche Polymerisate, die bis zu 20 Gew.-%, insbesondere bis zu 10 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht an Kautschukgrundlage) eines Polyesters, insbesondere auf Basis Adipinsäure, oder eines Polyethers mit bis zu 4 C-Atomen in der Alkylengruppe einpolymerisiert enthalten.

10

Als Pfropfmonomere sind Vinylaromaten, z. B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinyltoluol, Halogenstyrol, Acrylverbindungen, z. B. Acrylnitril, Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäureester mit 1 bis 12 C-Atomen in der Alkoholkomponente, z. B. Methylmethacrylat, Vinylacetat oder N-Phenylmaleinimid bzw. aus diesen Monomeren ausgewählte Mischungen geeignet.

15

20 Bevorzugt sind Pfropfpolymerisate, die als aufgepfropfte Monomere Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen daraus enthalten.

25 Die Mengen an aufgepfropften Monomeren betragen 10 bis 500 Gew.-Teile, vorzugsweise 25 bis 400 Gew.-Teile und besonders bevorzugt 30 bis 300 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschukpolymer), wobei als Monomere besonders bevorzugt Mischungen von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 60:40 bis 95:5 oder Methylmethacrylat eingesetzt werden.

30

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß Pfropfpolymerisate, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in Gegenwart der

35

oben beschriebenen Blockcopolymerisate die oben angegebenen Monomeren bzw. Monomerengemische radikalisch polymerisiert. Dabei kann die Polymerisation thermisch oder durch Zusatz geeigneter Initiatoren ausgelöst werden. Geeignete radikalbildende Initiatoren sind organische und anorganische Peroxide, z. B. Benzoylperoxid, anorganische Persulfate wie z. B. Kaliumpersulfat, Azoinitiatoren wie z. B. Azobisisobutyronitril, sowie Redox-Systeme, die aus einem Oxidationsmittel, vorzugsweise einem Peroxid und einem Reduktionsmittel bestehen.

15 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate kann durch Masse-, Lösungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation oder durch Kombination dieser Verfahren in an sich bekannter Weise erfolgen, bevorzugt ist die Polymerisation in Lösung.

20 Geeignete Lösungsmittel sind dabei beispielsweise (cyclo)-aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclohexan, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol oder Ethylbenzol, halogenierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Chlorbenzol, Ether, Ketone, Amide oder sonstige Verbindungen, in denen die eingesetzten Reagenzien löslich sind.

25 Die Pfropfpolymerisationsreaktion kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, vorzugsweise erfolgt sie zwischen 30°C und 200°C, besonders bevorzugt zwischen 50°C und 150°C.

30 Die erfindungsgemäßen Pfropfpolymerisate besitzen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere bei tiefen

35

Temperaturen, gute Chemikalien- und Lösungsmittelresistenz  
5 und sind, gegebenenfalls in Mischung mit anderen Polymeren, zur thermoplastischen Verarbeitung geeignet. Weiterhin eignen sie sich als Klebrigmacher, Klebstoffkomponenten, elastische Beschichtungen, Dichtungsmassen oder Isoliermassen.

10

15

20

25

30

35

Beispiele

5

Beispiel 1

440 g eines Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur,  
das durch Umsetzung von 1.000 Gewichtsteilen eines Copo-  
10 lymerisats aus Butadien und Acrylnitril mit terminalen  
Hydroxylgruppen (Acrylnitrilgehalt = 15 Gew.-%, aus der  
OH-Zahl bestimmtes Molekulargewicht = 5.000) und 800 Ge-  
wichtsteilen eines  $\alpha,\omega$ -bis-acetylierten Polydimethyl-  
15 siloxans mit einem Molekulargewicht von 4.000 (bestimmt  
durch Acetylbestimmung) hergestellt wurde, werden in  
1.500 ml Ethylbenzol gelöst, mit 75,6 g Acrylnitril,  
194,4 g Styrol und 21,6 g tert.-Butylperpivalat versetzt  
und unter Stickstoff 7 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Da-  
nach werden 0,7 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol zuge-  
20 geben und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig ent-  
fernt. Es resultieren 703 g (99 %) eines elastischen  
Pfropfpolymerisats.  
Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 er-  
folgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,38 [mm]:  
25 nicht gebrochen bis -40°C.

Beispiel 2

440 g des in Beispiel 1 beschriebenen Kautschukpolymeren  
30 mit blockartiger Struktur werden zusammen mit 200 g Methyl-  
methacrylat in 1.500 ml Ethylbenzol gelöst, mit 15 g  
tert.-Butylperpivalat versetzt und unter Stickstoff 7 Stun-  
den lang auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,7 g 2,6-Di-  
tert.-butyl-4-methylphenol wurde das Lösungsmittel im Va-  
35

5       kuum vollständig entfernt. Es resultierten 616,7 g (96 %) Ppropfkautschuk.

Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 erfolgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,4 [mm]: nicht gebrochen bis -40°C.

10      Beispiel 3

15      394 g eines Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur, das durch Umsetzung von 1.000 Gewichtsteilen eines Polybutadienöls mit terminalen Hydroxylgruppen (aus der OH-Zahl bestimmtes Molekulargewicht = 2.700) und 1.480 Gewichtsteilen eines  $\alpha,\omega$ -bis-acetylierten Polydimethylsiloxans mit einem Molekulargewicht von 4.000 (bestimmt durch Acetylbestimmung) hergestellt wurde, werden in 1.500 ml Ethylbenzol gelöst, mit 46,8 g Acrylnitril, 20 120,4 g Styrol und 21,6 g tert.-Butylperpivalat versetzt und unter Stickstoff 7 Stunden lang auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,7 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Es resultierten 537,2 g (96 %) eines elastischen Ppropfkautschuks.

25      Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 erfolgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,4 [mm]: nicht gebrochen bis -70°C.

30      Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

35      300 g eines Styrol/Butadien-Blockcopolymeren mit einem Styrolgehalt von 25 % (18 % Blockstyrolgehalt;  $\text{BUNA BL}$

6578, Bunawerke Hüls) werden in 1800 ml Ethylbenzol ge-  
5 löst, mit 63 g Acrylnitril, 162 g Styrol und 21,6 g tert.-  
Butylperpivalat versetzt und unter Stickstoff 7 Stunden  
lang auf 70°C erhitzt. Nach Zugabe von 0,7 g 2,6-Di-tert.-  
butyl-4-methylphenol wird das Lösungsmittel im Vakuum  
10 vollständig entfernt. Es resultieren 507,5 g (97 %) eines  
elastischen Ppropfprodukts.

Die Prüfung des Kältebruchverhaltens nach DIN 53 372 er-  
folgte an Folien mit den Maßen 60 x 15 x 0,39 [mm]:  
nicht gebrochen bis -25°C.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

5

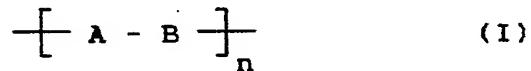
1. Propfpolymerivate von

a) 50 bis 100 Gew.-Teilen von Vinylmonomeren oder Vinylmonomergemischen auf

10

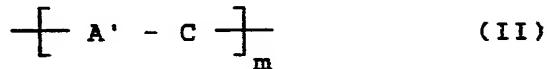
b) 10 bis 200 Gew.-Teile eines Kautschukpolymeren mit blockartiger Struktur aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel (I)

15



und gegebenenfalls wiederkehrenden Struktur-  
einheiten der Formel (II)

20



25

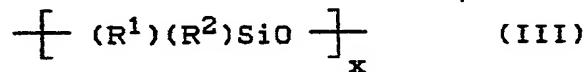
wobei n und m solche Zahlen bedeuten, daß das mittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) des Kautschuks 10 000 bis 1 000 000 beträgt,

und worin bedeuten:

30

A und A' gleiche oder verschiedene bifunktionelle Polysiloxansegmente der Formel (III)

35



5 mit  $R^1$  und  $R^2$  = Aryl und/oder Alkyl und  $x$  eine Zahl,  
so daß (III) Molekulargewichte ( $M_w$ ) von >500  
besitzt,

10 B bifunktionelle Homo- und/oder Copolymersegmente  
aus konjugierten Dienen, mit Molekulargewichten ( $M_w$ )  
> 800,

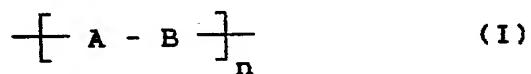
15 C bifunktionelle aliphatische Polyester- und/  
oder aliphatische Polyethersegmente mit Moleku-  
largewichten ( $M_w$ ) > 800

15 wobei die Glasübergangstemperaturen der polymeren  
Blöcke A, A', B und C unterhalb von 0°C liegen.

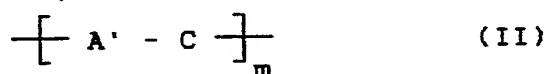
20 2. Pfröppolymerivate nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Vinylmonomeren Styrol,  $\alpha$ -Methylsty-  
rol, Acrylnitril, Methylmethacrylat oder Mischungen  
daraus sind.

25 3. Pfröppolymerivate nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Segment B des Kautschuks  
einen bifunktionellen Rest eines Butadienhomopoly-  
merisats oder -copolymerisats mit bis zu 35 Gew.-%  
(bezogen auf B) copolymerisiertem Acrylnitril,  
Styrol, Methylmethacrylat oder  $C_1-C_{12}$ -Alkylacrylat  
30 darstellt.

4. Verfahren zur Herstellung von Ppropfpolymerisaten,  
5 dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart eines  
Kautschuks mit blockartiger Struktur aus wieder-  
kehrenden Struktureinheiten der Formel (I)



10 und gegebenenfalls wiederkehrenden Struktureinheiten  
der Formel (II)



15

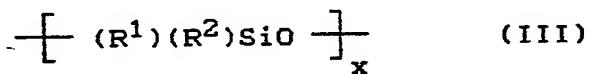
wobei n und m solche Zahlen bedeuten, daß das  
mittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) des Kautschuks 10 000  
bis 1 000 000 beträgt,

20

und worin bedeuten

A und A' gleiche oder verschiedene bifunktionelle  
Polysiloxansegmente der Formel (III)

25



30 mit  $R^1$  und  $R^2$  = Aryl und/oder Alkyl, und x eine Zahl,  
so daß (III) Molekulargewichte ( $M_w$ ) von >500 be-  
sitzt,

35 B bifunktionelle Homo- und/oder Copolymersegmen-  
te aus konjugierten Dienen, mit Molekularge-  
wichten ( $M_w$ ) > 800,

5 C bifunktionelle aliphatische Polyester- und/  
oder aliphatische Polyethersegmente mit Mole-  
kulargewichten ( $M_w$ ) >800

10 wobei die Glasübergangstemperaturen der polymeren  
Blöcke A, A', B und C unterhalb von 0°C liegen,

15 Vinylmonomere oder Vinylmonomerengemische radikalisch  
polymerisiert werden.

20

25

30

35